

**WATER ABSORBING FIBER**

Patent Number: JP1192815  
Publication date: 1989-08-02  
Inventor(s): KAWAME TOSHIMITSU; others: 02  
Applicant(s): KURARAY CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP1192815  
Application Number: JP19880015665 19880125  
Priority Number(s):  
IPC Classification: D01F6/50; C08L23/02; C08L35/00; D01F6/52  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the title tough fiber, excellent in water absorbability, showing the neutral pH in absorbing water, by spinning a mixture consisting of an alkaline metal salt of a copolymer of an alpha-olefin or vinyl compound and maleic anhydride and PVA and carrying out heat treatment thereof.  
**CONSTITUTION:** A mixture of (A) an alkaline metal salt of a copolymer of an alpha-olefin or vinyl compound and maleic anhydride, (B) PVA (preferably, having 80-100mol% saponification degree) is formed into a fiberform and subsequently heat-treated preferably at 120-150 deg.C to provide the aimed fiber showing the neutral pH in absorbing water. Further, a resin with 0.2-0.5 neutralization value obtained by partially neutralizing an isobutylene-maleic anhydride copolymer having 0.2-5dl/g intrinsic viscosity in DMF solution at 30 deg.C with NaOH or KOH is preferably used as the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-192815

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成1年(1989)8月2日
D 01 F 6/50		Z-6791-4L	
C 08 L 23/02	LCK	7224-4J	
	LHR	7311-4J	
D 01 F 6/52		6791-4L	
// D 01 F 6/30		6791-4L	
		6791-4L	
		6791-4L	
(C 08 L 23/02		6791-4L	
29:04)			
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)			

⑭発明の名称 吸水性繊維

⑯特 願 昭63-15665

⑰出 願 昭63(1988)1月25日

⑱発明者 河 目 敏 充 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内  
 ⑱発明者 野 沢 弘 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内  
 ⑱発明者 港 野 尚 武 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内  
 ⑲出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 ⑳代理人 弁理士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性繊維

## 2. 特許請求の範囲

α-オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩(I)とポリビニルアルコール(II)の2成分からなる混合物を繊維状に成形後、加熱処理して得られる吸水時のpHが中性である吸水性繊維

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、強じんて吸水性に優れしかも吸水時のpHが中性である吸水性繊維に関する。

## 〔従来の技術〕

近年、自重の数10倍から数100倍もの蒸留水を吸収しうる高吸水性樹脂が開発され、紙おむつや生理用品等の衛材に使用されているが、現状の高吸水性樹脂のほとんどは粉末又は顆粒状であり、パルプ、不織布等と複合して用いられるが、粉末ゆえに均一な分散が困難でありかつ最終製品

中でマイグレーションを生じやすい等の欠点があった。このような欠点を解決するものとして繊維状の吸水性樹脂が望まれているが、安価で性能に優れた(衛材用途は吸水性能が高いことの他に吸水時のpHが中性であることが必須である)市販の吸水性繊維はほとんどみあたらない。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

α-オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩に架橋剤を加え加熱処理して高吸水性樹脂を得る方法は公知であり、例えば特開昭56-36504号では架橋剤として多価エポキシ化合物が使用されており、また特開昭57-73007号には架橋剤として多価アミンが記載されている。

しかしながら、特開昭57-73007号の例では架橋のため高温の熱処理が必要であり、熱処理中にアルカリ金属塩の遊離が生じて得られた吸水性樹脂の吸水時のpHを中性にすることがはなはだ困難である。

多価エポキシ化合物を用いた特開昭56-36504

号の例では、低温での架橋が可能であるから pH の問題は解決されるが、得られた吸水性樹脂は硬くてもろく、このままでは繊維状に成形加工して使用するに適していない。

さらに特開昭 62-30125 号には、架橋剤としてポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールが記載されているが、この場合も架橋のため高温の熱処理が必要であり、得られた吸水性樹脂の pH を中性にすることが困難である。すなわち、従来知られている技術では強じて吸水性に優れ、しかも吸水時の pH が中性である吸水性繊維を得ることが困難である。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば上記問題点は、 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩(I)とポリビニルアルコール(II)の2成分からなる混合物を繊維状に成形後、加熱処理して繊維状の吸水性樹脂を得ることによって解決される。

すなわち、(II)成分のポリビニルアルコール(以

(3)

たはビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とを共重合して得られるポリマーであって、ここでいう $\alpha$ -オレフィンとは、直鎖状または分岐状の炭素数2~12、好ましくは炭素数2~8を有する不飽和炭化水素を意味し、その例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレン、n-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、ジイソブチレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2-メチル-4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-4-ジメチル-2-ペンテンが挙げられる。ここでイソブチレンとはイソブチレンを含むリターンBBをも意味する。

また、ビニル化合物とは無水マレイン酸と共重合しうる不飽和化合物をいい、例えばスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メ

(5)

下単に「PVA」と記すことがある)が分子内に多数の架橋性官能基(OH基)を有しているため、通常の多価アルコールでは架橋の起りにくい比較的低温(120~150℃)で吸水性樹脂を得るに有効な架橋反応が生じる。そのため熱処理時に(I)成分中のアルカリ金属の遊離が起こらず、吸水時に pH が中性の吸水性樹脂が得られる。

更には、加えられた PVA が(I)成分のかたくてもろい性状を改善し、強じて加工性に優れた吸水性が得られるのである。

本発明で使用する共重合体のアルカリ金属塩(I)は、 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体をアルカリ金属化合物により部分中和して得られるが、アルカリ金属化合物とはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の酸化物または水酸化物であり、なかでも水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが好ましく使用される。

前記 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体とは、 $\alpha$ -オレフィンま

(4)

チルビニルエーテル、(メタ)アクリル酸エステル類等である。

これらの単量体は単独で用いてもよいし、また2種類以上を組合せて用いてもよい。これらの単量体のうち、エチレン、イソブチレン等の $\alpha$ -オレフィン、スチレンあるいはメチルビニルエーテルが好ましく用いられるが、 $\alpha$ -オレフィン特にイソブチレンの使用が本発明の目的にもっとも合致する。

該共重合体中における $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との組成比は、生成した共重合体をアルカリ性物質と反応させて得られる反応生成物が水に溶解するようなものであればどの程度であっても差し支えない。本発明において好ましく用いられるエチレン、イソブチレン、スチレンまたはメチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体の場合には、無水マレイン酸1モルに対してエチレン、イソブチレン、エチレンまたはメチルビニルエーテル1~3モル程度であり、多くの場合1モル程度である。

(6)

このような無水マレイン酸系共重合体は、1種あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

これらの共重合体の分子量は、ジメチルホルムアルデヒド溶液中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～8 (dl/g)、特に好ましくは0.2～5 (dl/g)に相当するものが望ましい。

極限粘度が0.1より小さくなると分子量が小さすぎて吸水倍率の大きな吸水性繊維が得られない。

一方8より大きくなると溶液にしたときの溶液粘度が大きいため、吸水性繊維の製造時における作業性や製造上に問題がある。

本発明において、 $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体に対するアルカリ金属化合物の反応割合、すなわち中和度は該共重合体中に存在する無水マレイン酸基1モルに対してアルカリ性物質の2モル当量が反応したときの中和度を1としたとき、その中和度が0.1～0.6にあることが肝要である。

すなわち、中和度が0.1より小さいと該共重合体 (7)

ので、吸水時のpHが中性になるような温度(120～150℃)での熱処理では充分な架橋が起こりにくく、また得られた吸水性繊維の強じんさがほとんど改善されない。

一方50/50より組成比が小さいと架橋がゆきすぎて、得られる吸水性繊維は吸水倍率、吸水速度とも小さくなり好ましくない。

この観点から組成比(I)/(II)が90/10～50/50、さらに好ましくは80/20～60/40の範囲にある場合、本発明の目的に最も合致したものが得られる。

本発明の吸水性繊維を製造する適当な方法を以下に記す。先ず $\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体にアルカリ金属化合物を水中で反応させて該共重合体の塩(I)の水溶液を調製し、この水溶液に所定量のポリビニルアルコール(II)の水溶液を混合攪拌して均一な混合水溶液を得る。次にこの水溶液の洩糸性を利用して、スプレー乾燥、溶融ブローイング等の方法によりフィラメントを形成させるか、又は、通常の (9)

体の水溶液化が困難であるのみならず、吸水倍率の大きな繊維が得られない。一方中和度が0.6をこえると得られた吸水性繊維の吸水時のpHがアルカリ性となるので好ましくない。これらの観点から該共重合体の中和度は0.1～0.6、好ましくは0.2～0.5にあるのが適当である。

本発明に用いられるポリビニルアルコールは酢酸ビニル重合体をケン化して得られたものをいい、ケン化度は60～100モル%、好ましくは80～100モル%である。

またポリビニルアルコールの重合度は300～3,000の範囲内にあるのが好ましい。またカルボキシル基、スルホン酸基等を有する共重合性単量体を共重合して変性したポリビニルアルコールを用いることも可能である。

$\alpha$ -オレフィンまたはビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体のアルカリ金属塩(I)とポリビニルアルコール(II)の組成比は(I)/(II)の重量比で90/10～50/50の範囲にあることが好ましい。90/10より組成比が大きいとPVAの量が少ない (8)

湿式あるいは乾式紡糸により繊維状の組成物が得られる。

こうして得られた繊維状の組成物をアルカリ金属塩の遊離が生じないような比較的低温(120～150℃)で加熱処理することにより成分(I)と(II)が架橋して、吸水時のpHが中性の吸水性繊維が得られる。

本発明において“吸水時のpHが中性”とはpHが4～8の範囲内のものを言い、メチルオレンジを微量混入した水を吸水性繊維に吸水させたときに指示薬であるメチルオレンジが変色しないこと、およびフェノールフタレインを混入した水を吸水性繊維に吸水させたときに着色しないことで確認できる。

また熱処理中にアルカリ金属塩が遊離したか否かは、熱処理後の吸水性繊維の赤外吸収スペクトルを測定して無水マレイン酸に由来する酸無水物基が存在するか否かで確認することが可能である。

上記の様な方法で得られる吸水性繊維は蒸留水に対する吸水倍率が自重の10～500倍、好ま (10)

しくは50～300倍と高い吸水性能を示し、吸水時のpHが中性なので紙おむつや生理用品等の衛材用や、水苔の代替、土壌の保水材等の農園芸用に好適である。

さらに、本発明の吸水性繊維はポリビニルアルコールにより補強されているため種々の加工が可能であり、用途に応じストランド、ヤーン、不織布、織布の形に加工することができる。

本発明の吸水性繊維は、必要に応じて増量剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、殺虫剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤などを含有させて使用してもよい。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(ジメチルホルムアミド中30℃での極限粘度 $[\eta]=1.0$ ;(株)クラレ製イソパン-10)100重量部、水酸化ナトリウム24重量部、および水491重量部

(11)

#### 実施例 2

スチレン-無水マレイン酸共重合体(スチレンと無水マレイン酸のモル比1:1,極限粘度 $[\eta]=0.86$ )100重量部と水酸化ナトリウム15.8重量部および水579重量部を加熱溶解してNa塩の水溶液(中和度0.40,濃度20%)を調製した。この水溶液100重量部に対しポリビニルアルコール(ケン化度88%,重合度1700,(株)クラレ製PVA-217)の10%水溶液を15重量部の割合で混合攪拌して均一な混合水溶液を得た。

この水溶液を実施例1と同様にスプレードライヤーにかけて乾燥を行い直径数 $\mu$ の繊維状組成物を得た。この繊維状組成物を熱風乾燥器内で150℃30分間熱処理を行って吸水倍率が230倍で吸水時のpHが中性の吸水性繊維が得られた。

#### 実施例 3

実施例1で用いたイソパン-10のNa塩水溶液100重量部、PVA-117の15%水溶液150重量部を混合した液をフローテスターにより押出

(13)

を混合し、加熱攪拌してイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のNa塩の水溶液(中和度0.45,濃度20%)を調製した。この水溶液100重量部に対しポリビニルアルコール(ケン化度98%,重合度1700,(株)クラレ製PVA-117)の10%水溶液を20重量部の割合で混合攪拌して均一な混合水溶液を得た。

この混合水溶液をアンハイドロ社製コンパクトスプレードライヤーにかけて(入口ガス温度250℃、出口ガス温度120℃、滞留時間20～30秒、フィード量15kg/hr、アトマイザー30,000rpm)乾燥を行い直径数 $\mu$ の繊維組成物を得た。この繊維状組成物を熱風乾燥器内で140℃で1時間熱処理を行って吸水倍率が210倍の吸水性繊維が得られた。

上記吸水性繊維の吸水時の液性はフェノールフタレインによる着色がみられず、メチルオレンジによる変色もみられず、pH中性とみなせるものであった。

(12)

し乾式紡糸を行って直径が400～500 $\mu$ の糸状組成物を得た。この糸状組成物を140℃×1時間熱処理して吸水倍率95倍の吸水性糸を得た。この吸水性糸の20℃,40%RH下での引張り強度は710kg/cm<sup>2</sup>,伸びは12%であり、比較例1,2に比べて強じんな糸である。

#### 比較例 1

イソパン-10のNa塩水溶液(中和度0.45,濃度30%)100重量部に対し、分子量が200であるポリエチレングリコール0.3重量部を混合した液を、実施例3と同様に乾式紡糸を行って直径が400～500 $\mu$ の糸状組成物を得た。この糸状組成物を、180℃×1時間熱処理して吸水倍率が200倍の吸水性糸を得た。この吸水性糸は吸水時のpHがアルカリ性(フェノールフタレインで着色)であり、しかも20℃,40%RH下での引張り強度は120kg/cm<sup>2</sup>,伸びは2%であった。

#### 比較例 2

イソパン-10のNa塩水溶液(中和度0.45,濃度30%)100重量部に対し、グリセリンジ

(14)

グリシジルエーテル（エポキシ当量 145）0.3  
重量部を混合した液を実施例 3 と同様に乾式紡糸  
を行って直径が 400~500  $\mu$  の糸状組成物を得た。  
この糸状組成物を 105℃×1 時間熱処理して、  
吸水倍率が 190 倍の吸水性糸を得た。

この吸水性糸は吸水時の pH が中性であったが  
20℃、40% RH 下での引張り強度は比較例 1 と  
同様引張り強度は 130 kg/cm<sup>2</sup>、伸びは 2% と小  
さいものであった。

〔発明の効果〕

本発明によれば強じんて吸水性に優れ、しかも  
吸水時の pH が中性である吸水性繊維が得られる。

特許出願人      株式会社 クラレ  
代理人   弁理士      本 多      堅

(15)